

B-35 土壌中への硫黄埋め込みによる硝酸態窒素除去過程での亜酸化窒素の生成と分解

○東京大学 長谷川 聖
 同上 花木 啓祐
 同上 松尾 友矩

1. はじめに

亜酸化窒素 (N_2O) は、温室効果ガスのひとつであり、対流圏寿命が120年と長く、二酸化炭素の280倍もの温室効果能をもつことから注目される。近年、水田等のもつ自然の脱窒能を利用し、硝酸態窒素を除去しようといった試みが行なわれているが、その際、脱窒反応により多量の N_2O が放出されることが懸念され、いかに脱窒能を高く保ちつつも N_2O を低く抑えるかが重要となる。土壌水系の脱窒能を高めるには、有機物の添加が考えられるが、有機物量が多い場合に、脱窒反応が促進される一方、 N_2O の発生割合が高くなる傾向がこれまで本研究の実地調査において見られた。そこで、有機物とは別に無機物による独立栄養的脱窒を進めることにより、 N_2O の発生割合を減らしうるのではないかと考え、農業面での実用性を考慮した上で、農業資材としても用いられる元素硫黄を電子供与体としてオンサイトで投与する場合の評価を行なった。

2. 土壌カラム実験

2.1 実験方法

元素硫黄の実地施用を考慮し、Fig.1に示したような水田土壌カラムを作成した。カラム上部は密閉型とし、カラムAは土壌のみを使用し、カラムBは、理論上525gの硝酸態窒素除去可能量の元素硫黄と土壌を混合したものを用いて充填している。流入基質は NO_3^- のみとし、有機物は流入させていない。基質の NO_3^- は、混合槽で水道水によって希釈され約30mgN/Lとなり、各土壌カラムに一定流量(90mL/h)で流入する。間隙水はNo.1~5の各ポイントに埋め込んだ簡易土壌溶液採取器より採取し、流入水は混合槽より、流出水はカラム出口より採取した。

2.2 実験結果

5日後・32日後・81日後における土壌間隙水中の溶存態 N_2O 、 NO_3^- 及び SO_4^{2-} のプロファイルをFig.2に示した。カラムAにおいては、深さ方向における NO_3^- 及び SO_4^{2-} の濃度変化が殆どないが、カラムBにおいては、深くなるに従い、 NO_3^- が減少し、 SO_4^{2-} が増加していることから、カラムBにおいて硫黄脱窒が起こっていることが分かる。特に32日後のカラムB底部では NO_3^- 濃度が0.0mgN/Lとなっ

ており、脱窒が完全に進行している。 N_2O 濃度は、5日後が最も高く、特にカラムAでは深さが深くなるに従い N_2O 濃度の上昇が見られ、日数を経るごとにその傾向が顕著となっている。一方、カラムBでは、5日後の時点では、深さが深くなるに従って N_2O 濃度が上昇しているが、32日後では深くなるに従い、 N_2O 濃度が減少し、流出時には0となっていた。

約47日を経た頃より、カラム上部で大部分の NO_3^- が消費され、カラム底部が嫌氣的となり、硫酸還元による硫化物の生成により、カラム底部が黒色化した。よってこれ以降、カラム上部を開放して運転した。81日後の結果では、脱窒は進行しているものの、47日後の時点で見られたような深さ方向に沿った、急速な NO_3^- 還元は見られないようになり、特にカラム上部において N_2O 蓄積が見られるようになった。

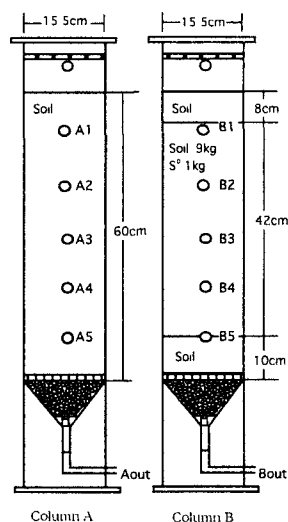


Fig.1 水田土壌カラム

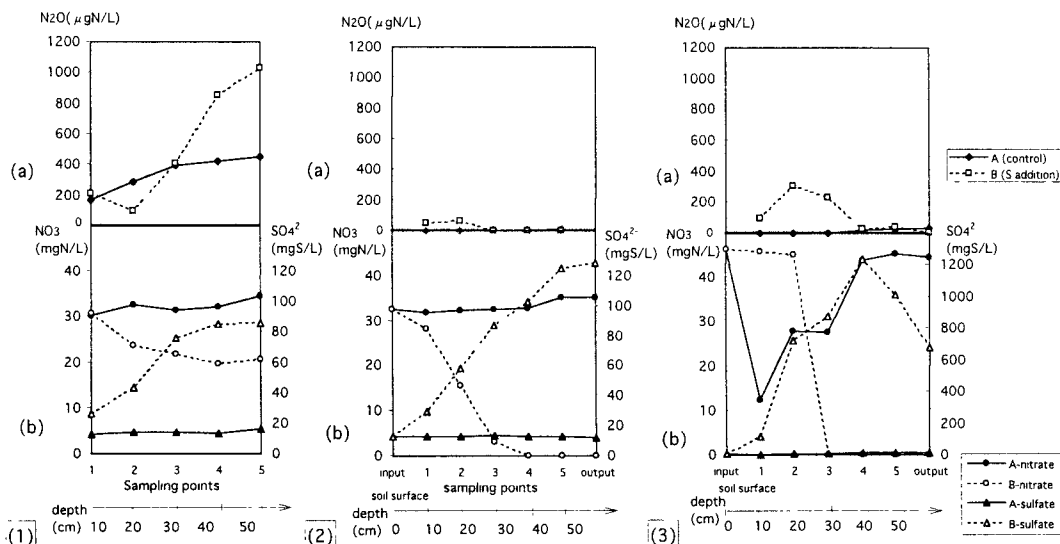


Fig. 2 土壌間隙水中の濃度の垂直分布 ((a) N_2O , (b) NO_3^- ・ SO_4^{2-}) (1) 5日後, (2) 32日後, (3) 81日後

2.3 考察

通水初期の脱窒反応が完全に進行しない時点では、 N_2O の蓄積が見られた。これに対し、脱窒反応が完全に進行し始めると、 N_2O の還元も進み、硫黄脱窒により硝酸態窒素及び N_2O 除去の両方が可能となる。しかし、脱窒反応が急速に進むに伴い、特に硫黄を埋め込んだ底部において、硫酸還元が起こり、硫化物が生成された。よって、それまで完全密閉としていたカラム上部を開放にした。それ以降の結果では、主に脱窒が進行していたカラム上部で、還元状態が不完全となったこと、硫黄脱窒の進行に伴いpHが低下した（81日後のB1にて $\text{pH}=3.5$ ）こと等の要因により、 NO_3^- 還元及び N_2O 還元を阻害する結果がもたらされたのではないかと考えられる。

3. 電子供与体影響試験

3.1 実験方法

実土壌においては、土壌由来の有機物による従属栄養的脱窒と、硫黄による独立栄養的脱窒の共存は避けがたい。そこで、硫黄脱窒そのものの有効性を確認するため、元素硫黄以外の電子供与体（無機電子供与体として FeS 、有機電子供与体として glucose ・ cellulose ）を用い、使用電子供与体間での、比較実験を行なった。設定条件をTable 1に示す。

風乾水田土壌：投与電子供与体：炭酸カルシウムを重量比8.5：1：0.5の割合で混合し、測定回数分用意した50mLバイアルに15gずつ取り分ける。これに100mgN/L KNO_3 溶液10mLを加え、気相を窒素ガス置換した後、密閉。一定時間ごとに気相 N_2O を測定。ただちに開栓した後、超純水25mLを加え、スターラーにて攪拌しながら、40Wで10分間超音波分散する。0.45 μm 孔径で濾過した後、各水質項目の測定を行なった。

3.2 実験結果

Fig.3に NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} の経時変化を示した。また、Fig.4に、電子供与体ごとの NO_3^- 還元速度を示した。Control (F) に対し、pH調整剤として CaCO_3 を埋め込むのみ(E)で、 NO_3^- 還元速度が1.7倍に増加することがわかる。また、有機物を電子供与体として添加した系では、埋め込まない系(E)に比べ、速度が2.1(D)、2.7(C)倍に増加した。一

Table 1 電子供与体実験初期設定

(1) 土壌への混合物質設定

	electron donor	CaCO_3
A	S	+
B	FeS	+
C	glucose	+
D	cellulose	+
E	-	+
F	-	-

(2) 全バイアルの設定条件

soil・e d* : CaCO_3	8.5 : 1 : 0.5
mixed soil	15g
100mgN/L KNO_3	10mL
water content	40%
air phase	N_2 purge

* e d = electron donor

方、無機物を電子供与体とした場合、元素硫黄を埋め込んだ系では、埋め込まない系(E)に比べ、1.1倍、FeSを埋め込んだ系では0.8倍と、NO₃還元速度は殆ど変化しないもしくは減少した。

実験期間中の気相N₂O濃度の変化を見ると (Fig.5)、Control (F)では、高濃度のN₂Oが15日以上長期にわたり存在するのに対し、CaCO₃を埋め込む(E)ことで、発生したN₂Oが約7日間で急速に還元されることがわかる。また、電子供与体を添加した場合には、さらに短期間でN₂Oが還元され、特に無機物 (元素硫黄・FeS) を電子供与体として埋め込んだ場合 (A・B)には、有機物を電子供与体として用いた場合よりN₂O生成量が小さく抑えられた。

生成された最大N₂O量が通常自然界では再度還元されることなく、大気中に放出される可能性がある。よって、還元されたNO₃⁻量に対する、生成最大N₂O量の割合を求めた (Fig.6)。電子供与体に無機物を埋め込んだ場合には、発生N₂Oの割合が有機物を電子供与体とした場合に比べ、2オーダー程低く抑えられた。NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻の変化を見る限り、N₂O発生期間中SO₄²⁻の増加は顕著ではなく、硫黄脱窒よりむしろ土壌残存有機物を用いた従属栄養的脱窒が優先していたのではないかと考えられる。しかし、硫黄脱窒が共存することで、発生N₂Oが小さく抑えられるのではないかと考えられた。

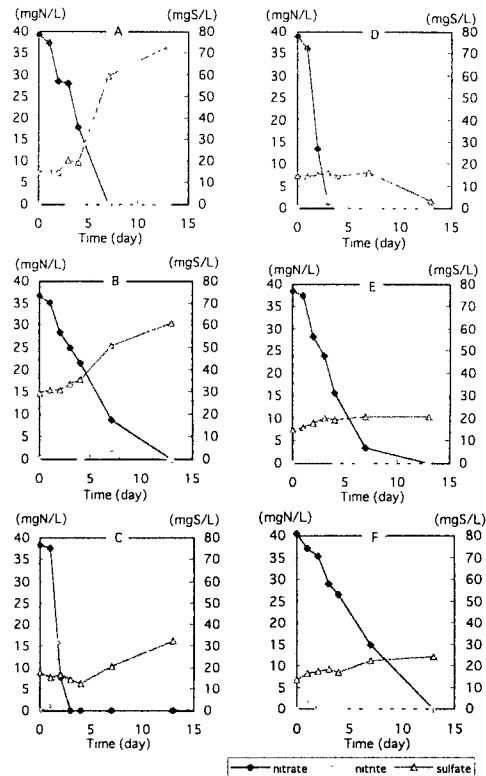


Fig.3 各電子供与体下における
各項目 (NO₃⁻・NO₂⁻・SO₄²⁻) の経時変化

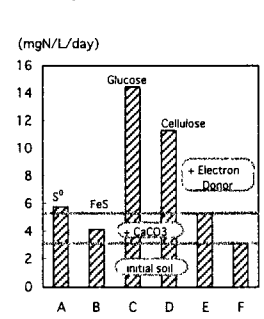


Fig.4 各電子供与体における
NO₃還元速度

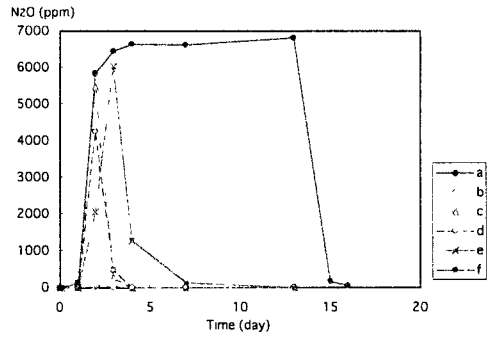


Fig.5 各電子供与体下における気相N₂Oの経時変化

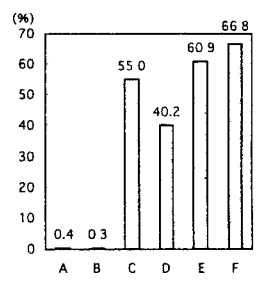


Fig.6 NO₃還元量に対する
生成最大N₂O量の割合

4. 結論

土壌中に硫黄を埋め込み、硫黄脱窒を行なわせることにより、十分な硝酸態窒素除去が可能であり、脱窒反応が十分に進行すれば、N₂Oも小さく抑えられた。還元状態の進行に伴い、硫酸還元による硫化物の生成が起こることから、適切な脱窒量のコントロールが必要といえ、今後具体的な施用条件の検討が必要である。

電子供与体の投与及び土壌のpH調整により脱窒能の促進及びN₂O発生割合の低下が可能であるが、特に硫黄脱窒を進めることで、有機物を唯一の電子供与体とする場合より、発生するN₂O量が低く抑えられる可能性が示され、N₂O抑制の見地からみて、硫黄脱窒が有効な手段となりうるのではないかと考えられた。